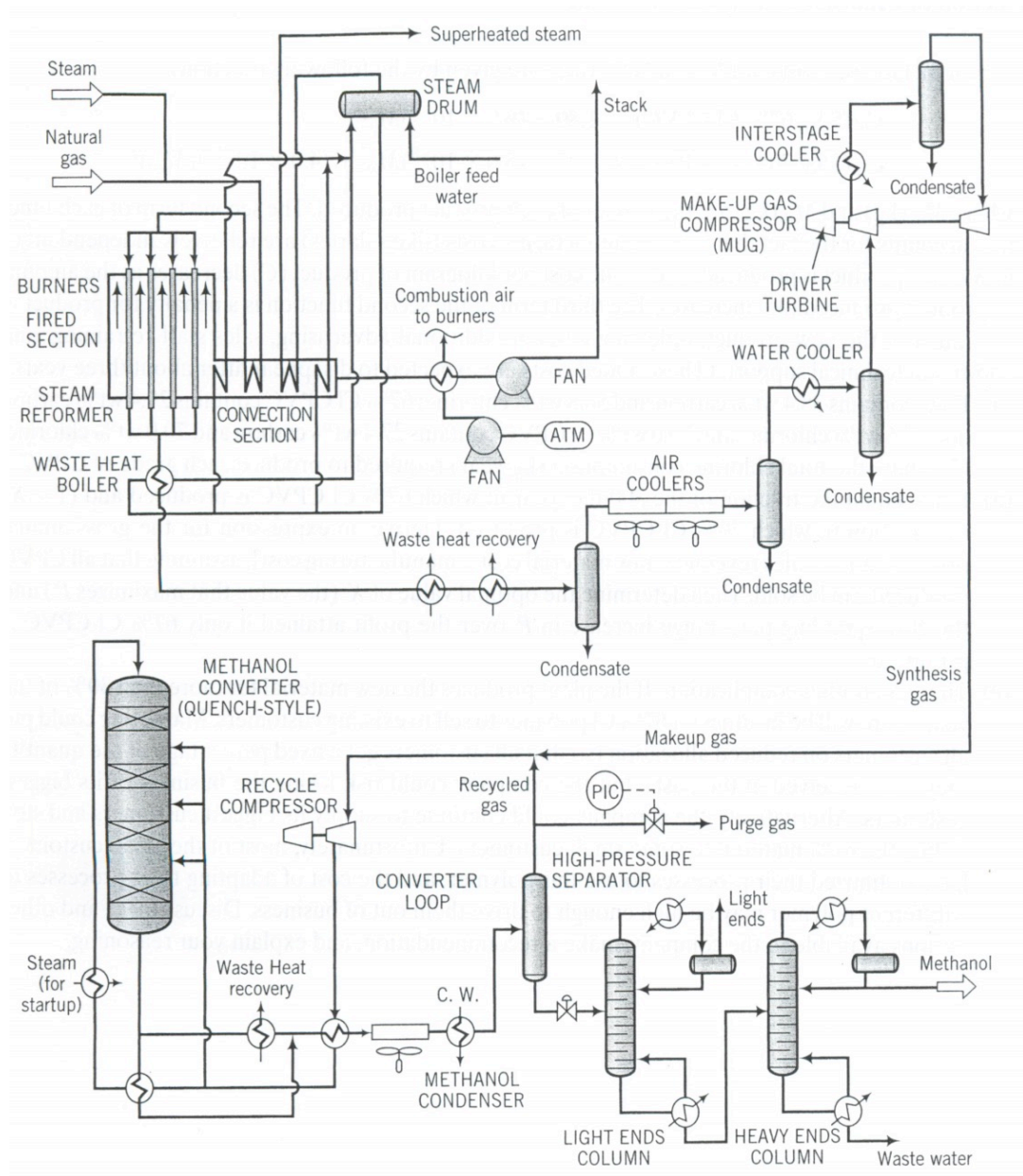


「プロセス工学」課題

20/10/14 内田 幸明

メタノールの合成

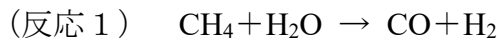
メタノールは現在、石油や天然ガスを水蒸気と反応させて（**Steam Reforming** 水蒸気改質と呼ばれる） CO と H_2 の混合ガス（合成ガスと呼ばれる）をつくり、それを反応させて合成している。それぞれの反応を効率的にすすめるため、温度や圧力を変化させる必要があり、下図のような概要のプロセスで実施されている。



1. 水蒸気改質 (Steam Reforming) プロセス

水蒸気改質 (Steam Reforming) プロセスでは天然ガス (以下、純粋なメタンと仮定する) と水蒸気を反応させて水素・一酸化炭素を生産する。このとき生成した一酸化炭素の一部はさらに水蒸気と反応して二酸化炭素と水素を生成する。この反応はニッケル系触媒を充填した管型反応器を外部から強熱しつつ高温下で行われている。

1-1) 反応器にメタン (CH_4) と水蒸気 (H_2O) を 1 : 3 の比率で導入する。以下の反応 1 のみが起こり、反応器出口で平衡が達成されると仮定して出口の各成分 (CH_4 、 H_2O 、 CO 、 H_2) の分率を求めよ。ただし、反応器条件は出口で温度 855°C 、 1.6 MPa とする。



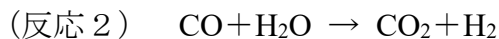
反応 1 の平衡に関しては以下の関係が報告されている。

$$\text{平衡定数 } K_{P1} = \frac{y_{\text{CO}} y_{\text{H}_2}^3}{y_{\text{CH}_4} y_{\text{H}_2\text{O}}} P^2 \quad \text{について}$$

$$\log_{10} K_{P1} = -\frac{A_1}{T} + B_1, \quad A_1 = 1.1769 \times 10^4, \quad B_1 = 13.1927$$

ただし、 P の単位は atm 。

1-2) 実際は以下の反応 2 も起こる。反応器出口で反応 1、反応 2 の平衡が同時に達成されるときとして出口の各成分 (CH_4 、 H_2O 、 CO 、 H_2 、 CO_2) の分率を求めよ。



反応 2 の平衡に関しては以下の関係が報告されている。

$$\text{平衡定数 } K_{P2} = \frac{y_{\text{CO}_2} y_{\text{H}_2}}{y_{\text{CO}} y_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \text{について}$$

$$\log_{10} K_{P2} = -\frac{A_2}{T} + B_2, \quad A_2 = -1.1978 \times 10^3, \quad B_2 = -1.6485$$

工業的に化学反応を行わせるためには原料の加熱・加圧などが必要であり、そのために必要な動力・熱量を評価する必要がある。以下、必要な熱量、仕事量について検討する。

1-3) 35℃、大気圧のメタン 1mol、水 3mol を 855℃、1.6MPa で反応させ、最終的に生成物を 35℃、7.5MPa とするプロセスの熱力学に関する以下の設問に答えよ

- A) メタンを断熱圧縮し 1.6MPa に加圧する。圧縮後の温度と必要な仕事量を求めよ
- B) A)に続き、メタンを 855℃まで加熱する。必要な熱量を求めよ
- C) 水を 1.6MPa に加圧した後、加熱する。沸点と蒸発に必要な熱量を求めよ。
- D) 沸点までの加熱に必要な熱量、沸騰後 855℃までの加熱に必要な熱量を求めよ。
- E) 1.6MPa、855℃でメタンと水を混合する。反応が平衡に達するとして温度を一定に保つために必要な加熱量（あるいは除熱量）を求めよ。
- F) 反応ガスを 35℃まで冷却する。除熱量、気相成分の組成と凝縮する水の量を求めよ。
- G) 気相成分を断熱的に 7.5MPa まで圧縮した後、35℃まで冷却する。必要な仕事量を求めよ。
- G') 気相成分を等温的に 7.5MPa まで圧縮する。必要な仕事量を求めよ。

ただし、以下の仮定をおく。

気体は全て理想気体と見なす。

気体の混合に際し、混合のエンタルピーは 0 とする。

液体の水に他の成分は溶解しない。

液体の水の密度は（今回の問題で扱う範囲で）圧力に依存しない。

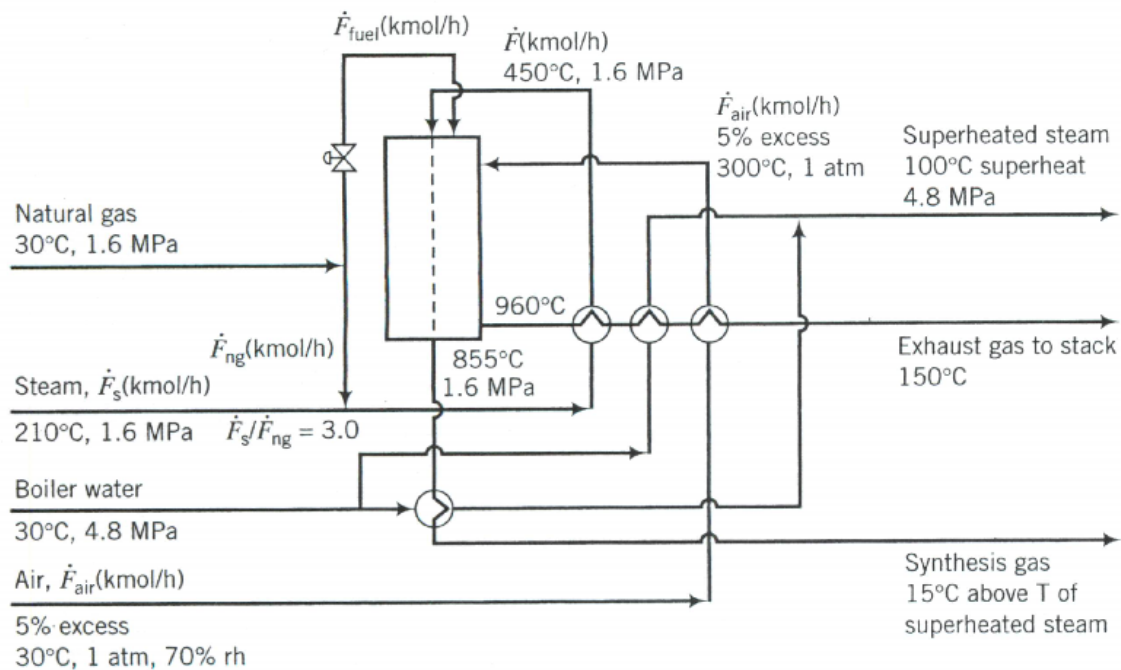
液体の水の定圧比熱は（今回の問題で扱う範囲で）温度に依存しない。

断熱圧縮の取り扱いに際し、 $\gamma = c_p/c_v$ の値は 1.4 と見なせる。

G) G') の加圧操作では実際には水蒸気の凝集が起こるが、簡略化のため水の凝縮は起こらず、すべて水蒸気として気相にとどまるとする。

実際のプロセスでは燃焼熱による加熱や熱交換など、いろいろな方法で加熱・除熱が行われる。必要とされる燃料や蒸気の量を算出する必要がある。

Reformer まわりのフローは以下の様になっている。



水は反応器圧力(1.6 MPa)で水蒸気となる様に 210°C に加熱されて供給される。その後、反応器を加熱するバーナーの排ガスとの熱交換によりさらに加熱され 450°C で反応器に流入する。

天然ガスは反応器圧力(1.6 MPa)より加圧された状態で供給される。反応器には反応器圧力(1.6 MPa)、 30°C で流入する。

反応器の加熱用バーナーにも天然ガスを使用する。常圧まで減圧した 30°C のメタンと、熱交換により 300°C まで加熱された 5% 過剰の空気(酸素 20% 、窒素 80% とする)とが反応し、反応温度 $+105^{\circ}\text{C}$ (960°C)で排気される。

- 1-4) 天然ガス（純粋なメタンとする）1000 kmol/h、水 3000 kmol/h を反応させるプロセスを考える。
- A) 反応器を加熱するバーナーに供給する天然ガスの流量を求めよ。
 - B) 反応によって得られた合成ガスから熱エネルギーを回収するため、4.8MPa、30℃の水を加熱して 360℃の水蒸気とする。熱の損失を無視し、合成ガスが 360℃まで冷却されるとして得られる水蒸気の最大流量を求めよ。
 - C) バーナーの排ガスは反応用の水蒸気を 210℃から 450℃まで加熱するために利用される。その後 B)と同様に水を加熱して 4.8MPa、360℃の水蒸気とすることで、熱の回収を行うとする。熱の損失を無視し、得られる水蒸気の最大流量を求めよ。
 - D) 反応ガスを 35℃まで冷却する。凝縮する水の量と気相成分の成分ごとの流量を求めよ。
 - E) 気相成分を断熱的に 7.5MPa まで圧縮するサイクルが必要とする動力（時間当たりの仕事）と等温的に圧縮するサイクルが必要とする動力を比較せよ。ただし $\gamma = c_p/c_v$ の値は常に 1.4 とし、水蒸気の凝縮は無視して良い。実際のプロセスでは圧縮は 2 段階で行われるが、その理由を考察せよ。
 - F) 上記 A)、D)、E)を反応器圧力 1.2MPa、1.6MPa、2.0MPa に対し、反応器温度を 750℃～950℃に変化させて計算せよ。反応温度に対し、各反応圧力をパラメータとして(1)反応器におけるメタンの転化率、(2)バーナーに供給する天然ガスの流量、(3)圧縮動力（小さい方）の変化を図示すること。このプロセスの実用化に際し、どのような反応温度、反応圧力が望ましいか、考察せよ。

2. メタノール合成 (Methanol Synthesis) プロセス

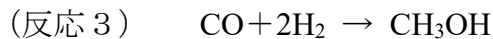
メタノールは水蒸気改質 (Steam Reforming) によって得られた合成ガスを原料として銅亜鉛酸化物系の触媒を使って合成される。この反応は高压下で除熱しつつ比較的低温で行われている。この様な条件ではメタンと水素の反応 (反応 1) はほとんど起こらない。

2-1) メタノール合成反応器に合成ガスを導入して反応させる。以下の反応 3 と反応 2 が起こり、反応器出口で平衡が達成されるとして出口の各成分の分率を求めよ。ただし、反応器条件は出口で温度 250°C、7.5 MPa とする。

ただし、合成ガスの成分ごとの流量は

H ₂	2808.3 kmol/h
H ₂ O	13.4 kmol/h
CO	753.4 kmol/h
CO ₂	137.0 kmol/h
CH ₄	109.6 kmol/h

とする。

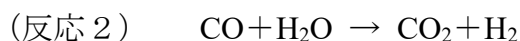


反応 3 の平衡に関しては以下の関係が報告されている。

$$\text{平衡定数 } K_{P3} = \frac{y_{\text{CH}_3\text{OH}}}{y_{\text{CO}} y_{\text{H}_2}^2} \frac{K_{\phi 3}}{P^2} \quad \text{について}$$

$$K_{P3} = \exp\left(21.225 + \frac{9143.6}{T} - 7.492 \ln T + 4.076 \times 10^{-3} T - 7.161 \times 10^{-8} T^2\right)$$

ここで $K_{\phi 3}$ は活量係数による補正であるが今回は $K_{\phi 3} = 1.0$ とする。



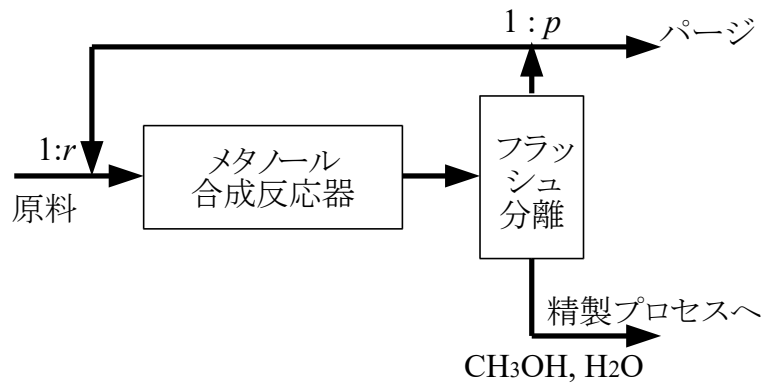
反応 2 の平衡に関してはこの条件では以下の関係が報告されている。

$$\text{平衡定数 } K_{P2} = \frac{y_{\text{CO}_2} y_{\text{H}_2}}{y_{\text{CO}} y_{\text{H}_2\text{O}}} K_{\phi 2} \quad \text{について}$$

$$K_{P2} = \exp\left(13.148 - \frac{5639.5}{T} - 1.077 \ln T - 5.44 \times 10^{-4} T + 1.125 \times 10^{-7} T^2 + \frac{49170}{T^2}\right)$$

また $K_{\phi 2}$ は活量係数による補正であるが今回は $K_{\phi 2} = 1.0$ とする。

実際にはメタノールの転化率を増やすため以下の様なリサイクルが行われている。



合成反応器出口からのフローは冷却され CH_3OH と H_2O を主成分とする液相部分は分離精製プロセスに送られる。気相部分は一部をパージしたのち、原料である合成ガスと混合されメタノール合成反応器へと供給される。

2-2) r をリサイクルフローの比率（リサイクルされるガス流量の原料ガス流量に対する比率）、 p をパージの比率（パージされるガス流量のリサイクルされるガス流量に対する比率）とする。

2-1)と同様に合成ガスを供給した場合の、 r の変化に対する p 、合成されるメタノールの流量、の変化を図示せよ。

ただし、フラッシュ分離では液化した CH_3OH 、 H_2O に他の成分は溶解しないと仮定する。

実際のプラントでは r は7.8程度に設定されている。その理由について考察せよ。

以上